

中山大学

二〇一五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 866

科目名称: 化学(B)

考试时间: 12月28日 下午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

第一部分: 分析化学(含仪器分析) (共75分)

一、选择题(共20分, 每题1分)

- 下面有关准确度与精密度的关系表述正确的是()。
(A) 精密度高则准确度高 (B) 准确度高则要求精密度一定要高
(C) 准确度与精密度没关系 (D) 准确度高不要求精密度要高
- 欲配制 pH=4~5 的缓冲溶液, 应选择的缓冲对是()。
(A) $\text{NH}_3(K_b=1.8 \times 10^{-5})$ 和 NH_4Cl (B) $\text{KHCO}_3(K_{a2}=5.6 \times 10^{-11})$ 和 K_2CO_3
(C) Na_2HPO_4 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4(K_a=6.3 \times 10^{-8})$ (D) $\text{HAc}(K_a=1.8 \times 10^{-5})$ 和 NaAc
- 用 0.02 mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.1 mol/L Fe^{2+} 溶液(1)和用 0.002 mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.01 mol/L Fe^{2+} 溶液(2), 上述两种情况下其滴定突跃将是()。
(A) 一样大 (B) (1)>(2) (C) (2)>(1) (D) 缺电位值, 无法判断
- 某溶液含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及少量 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 今加入三乙醇胺, 调至 pH=10.0, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 滴定, 此时测定的是()。
(A) Mg^{2+} 量 (B) Ca^{2+} 量
(C) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量 (D) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 总量
- 下列溶液用酸碱滴定法能准确滴定的是()。
(A) 0.1 mol/L HF ($\text{p}K_a = 3.18$) (B) 0.1 mol/L HCN ($\text{p}K_a = 9.21$)
(C) 0.1 mol/L NaAc [$\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74$] (D) 0.1 mol/L NH_4Cl [$\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.75$]
- 关于以 K_2CrO_4 为指示剂的莫尔法, 下列说法正确的是()。
(A) 本法可测定 Cl^- 和 Br^- , 但不能测定 I^- 或 SCN^-
(B) 滴定应在弱酸性介质中进行
(C) 指示剂 K_2CrO_4 的量越少越好
(D) 莫尔法的选择性较强

7. 对于相似元素 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的分离常用 ()。
- (A) 萃取分离法 (B) 色谱分离法 (C) 离子交换分离法 (D) 沉淀分离法
8. 石墨炉原子化器在使用时, 为了防止样品及石墨管的氧化, 要不断通入 ()。
- (A) 氩气 (B) 氦气 (C) 氢气 (D) 氧气
9. 采用原子发射光谱法, 激发温度最高的是()光源。
- (A) 交流电弧 (B) 直流电弧 (C) 高压电火花 (D) 等离子体光源
10. 荧光分光光度计常用的光源是()。
- (A) 空心阴极灯 (B) 氙灯 (C) 氩灯 (D) 硅碳棒
11. 下面哪种分析方法是以散射光谱为基础的()。
- (A) 原子发射光谱法 (B) X 荧光光谱法 (C) 穆斯堡尔谱法 (D) 拉曼光谱法
12. 下列哪种情况可选用原子荧光光谱法测定 ()。
- (A) 血清中的锌 (锌 $1 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 2 \mu\text{g}/\text{mL}$)、镉 $10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL}$
- (B) 硅酸盐中的硅、铁、铝、钙、镁 (质量分数为千分之几至百分之几)
- (C) 高纯氧化钇中的十四个稀土元素 (含量在 $0.0x \mu\text{g}/\text{mL} \sim x \mu\text{g}/\text{mL}$)
- (D) 矿石中的铌、钽 (质量分数在 $x \times 10^{-4} \sim x \times 10^{-5}$ 数量级)。
13. 下列哪种元素的发射光谱最复杂 ()。
- (A) 钠 (B) 铁 (C) 铝 (D) 碳
14. 色谱分析中要使选择性因子(α)增加, 可以采取的措施是()。
- (A) 采用最佳线速 (B) 采用高选择性固定相
- (C) 采用细颗粒载体 (D) 减少柱外效应
15. 高效液相色谱键合相的键合基团的碳链长度增长后则()。
- (A) 固定相极性减小 (B) 固定相极性增大
- (C) 载样量增大 (D) 载样量减小
16. 气相色谱用非极性固定液分离非极性组份时, 固定液与组份分子间的作用力主要是 ()。
- (A) 色散力 (B) 静电力 (C) 诱导力 (D) 氢键力
17. 氢火焰离子化检测器是一种()。
- (A) 浓度型检测器 (B) 对含卤素等电负性强的化合物相应高的检测器
- (C) 质量型检测器 (D) 只对含硫、磷化合物有响应的检测器

18. 在液相色谱中, 下列检测器可在获得色谱流出曲线的基础上, 同时获得被分离组分的三维彩色图形的是()。
- (A) 光电二极管阵列检测器 (B) 示差折光检测器
(C) 荧光检测器 (D) 电化学检测器
19. 根据钠离子选择电极的膜电位和内参比电极来分析, 其离子选择电极的内充溶液中一定含有()。
- (A) 一定浓度的 Na^+ (B) 一定浓度的 H^+
(C) 一定浓度的 H^+ 和 Cl^- (D) 一定浓度的 Na^+ 和 Cl^-
20. 伏安分析中, 电解池中需加入支持电解质的目的是为了消除()。
- (A) 氢波 (B) 极谱极大 (C) 残余电流 (D) 迁移电流

二、填空题 (共 15 分)

1. 酸碱指示剂的解离平衡可表示为: $\text{HIn} = \text{H}^+ + \text{In}^-$ 则比值 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 是 (1) _____ 的函数。一般说来, 看到的是碱色时, 该比值为(2) _____; 看到的是酸色时, 该比值为(3) _____; 看到混合色时, 该比值为(4) _____。
2. 重量分析法对沉淀的要求是(1) _____; (2) _____; (3) _____; (4) _____。
3. 在碘量法测铜的过程中, 加入 KI 的作用(1) _____; 加入 KSCN 的作用(2) _____。临近终点时才加入淀粉指示剂的原因是(3) _____; 临近终点才加入 KSCN 的目的是(4) _____。
4. 在原子吸收分析中, 干扰效应有(1) _____; (2) _____; (3) _____; (4) _____; (5) _____。
5. 分光光度计的主要部件组成 为(1) _____; (2) _____; (3) _____; (4) _____; (5) _____。
6. 某组分采用高效液相色谱分析, 固定相为 C18 柱, 流动相为甲醇/水混合溶剂, 以 80% 甲醇作流动相时的保留时间为 10 min, 如果用 60% 甲醇作流动相, 组分的保留时间(1) _____ (增加或减小); 如果将 80% 甲醇换成 80% 异丙醇后, 组分的保留时间(2) _____ (增加或减小)。

7. 采用哪种毛细管电泳分离模式分析下面物质最为合适？自来水中常见阴离子 (1) _____；大气污染物中苯、甲苯和二甲苯 (2) _____。
8. 无论是原电池还是电解池，发生氧化反应的电极都称为 (1) _____，发生还原反应的电极都称为 (2) _____。
9. 在极谱波中，电流等于扩散电流一半时的滴汞电极的电位称为 (1) _____，它可作为极谱 (2) _____ 的依据。
10. 以 pH 玻璃电极测量 $\text{pH} < 1$ 的溶液时，pH 测量值读数往往 (1) _____，这种现象被称为 (2) _____。

三、简答题（共 40 分，每题 8 分）

1. 请举例论述为什么说“量”是分析化学的核心？请问准确度与精密度、误差与偏差之间有何关系？
2. 简述原子吸收光谱分析的基本原理，为何原子吸收光谱中采用空心阴极灯光源？
3. 某同学用高效液相色谱分析食盐中的碘酸根，选择 C18 柱，甲醇/水混合溶液作为流动相，发现溶质保留时间总是很短，不能分离，请你帮他想出两种解决的方法并说明原因。
4. 简述经典极谱法的缺点；微分脉冲极谱法为什么能够提高灵敏度？
5. 请简述分析化学的发展方向。

第二部分：物理化学（含结构化学）（共 75 分）

一、选择题（共 40 分，每小题 1 分）

- 在 AgNO_3 溶液中加入稍过量 KI 溶液，得到溶胶的胶团结构可表示为()。

(A) $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+]^x \cdot x\text{K}^+$ (B) $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{NO}_3^- \cdot (n-x)\text{K}^+]^x \cdot x\text{K}^+$
 (C) $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{I}^-]^x \cdot x\text{K}^+$ (D) $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^x \cdot x\text{NO}_3^-$
- 等温等压下，1 mol C_6H_6 与 1 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 形成了理想溶液，现要将两种组分完全分离成纯组分，则最少需要非体积功的数值是()。

(A) $RT \ln 0.5$ (B) $2RT \ln 0.5$ (C) $-2RT \ln 0.5$ (D) $-RT \ln 0.5$
- 冬季建筑施工时，为了保证施工质量，常在浇筑混凝土时加入盐类，为达到上述目的，现有下列几种盐，你认为用哪一种效果比较理想？()

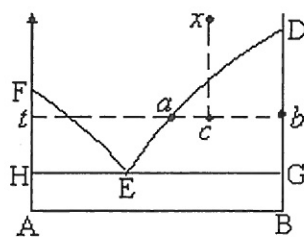
(A) NaCl (B) NH_4Cl (C) CaCl_2 (D) KCl
- 盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，其主要原因是()。

(A) 天气太热 (B) 很少下雨 (C) 肥料不足 (D) 水分倒流
- 化学反应若严格遵循体系的“摩尔吉布斯自由能—反应进度”的曲线进行，则该反应最终处于()。

(A) 曲线的最低点 (B) 最低点与起点或终点之间的某一侧
 (C) 曲线上的每一点 (D) 曲线以外某点进行着热力学可逆过程。
- 下列叙述中不正确的是()。

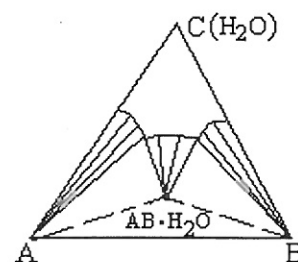
(A) 标准平衡常数仅是温度的函数
 (B) 催化剂不能改变平衡常数的大小
 (C) 平衡常数发生变化，化学平衡必定发生移动，达到新的平衡
 (D) 化学平衡发生新的移动，平衡常数必发生变化
- 如图，对于形成简单低共熔混合物的二元相图，当物系的组成为 x ，冷却到 $t^\circ\text{C}$ 时，固液二相的重量之比是()。

(A) $w(s) : w(l) = ac : ab$
 (B) $w(s) : w(l) = bc : ab$
 (C) $w(s) : w(l) = ac : bc$
 (D) $w(s) : w(l) = bc : ac$



8. 在第一种物质中加入第二种物质后, 二者的熔点发生什么变化?()
- (A) 总是下降 (B) 总是上升
(C) 可能上升也可能下降 (D) 服从拉乌尔定律
9. 液体 A 与 B 形成蒸气压正偏差很大的溶液, 在精馏塔中精馏时, 塔釜得到的是()。
- (A) 恒沸混合物 (B) 纯 A (C) 纯 B (D) 纯 A 或纯 B
10. 水蒸气蒸馏通常适用于某有机物与水组成的()。
- (A) 完全互溶双液系 (B) 互不相溶双液系
(C) 部分互溶双液系 (D) 所有双液系

11. 如图是恒温恒压下的三组分盐水体系相图, 复盐可形成水合物, 存在几个三相平衡区()。



- (A) 2 个 (B) 3 个 (C) 4 个 (D) 5 个
12. 不能用测定电解质溶液所得的电导来计算出物理量是()。
- (A) 离子迁移数 (B) 难溶盐溶解度
(C) 弱电解质电离度 (D) 电解质溶液浓度
13. 质量摩尔浓度为 m 的 H_3PO_4 溶液, 离子平均活度系数为 γ_{\pm} , 则溶液中 H_3PO_4 的活度 a_B 为()。
- (A) $4m^4\gamma_{\pm}^4$ (B) $4m\gamma_{\pm}^4$ (C) $27m\gamma_{\pm}^4$ (D) $27m^4\gamma_{\pm}^4$
14. 在恒温恒压条件下, 以实际工作电压 E' 放电过程中, 电池的反应热 Q 等于()。
- (A) $\Delta H - zFE'$ (B) $\Delta H + zFE'$ (C) $T\Delta S$ (D) $T\Delta S - zFE'$
15. 下列电池中, 液体接界电位不能被忽略的是 ()。
- (A) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) || \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(D) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{AgCl}, \text{Ag} - \text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
16. 随着电流密度由小到大增加, 电解池的实际分解电压 $V(\text{分})$ 与原电池的端电压 $V(\text{端})$ 将()。
- (A) $V(\text{分})$ 递增, $V(\text{端})$ 递减 (B) $V(\text{分})$ 递减, $V(\text{端})$ 递增
(C) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{端})$ 递增 (D) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{端})$ 递减

17. 一个玻璃毛细管分别插入 25°C 和 75°C 的水中，则毛细管中的水在两不同温度水中上升的高度 ()。

- (A) 相同 (B) 无法确定 (C) 25°C 水中高于 75°C 水中 (D) 75°C 水中高于 25°C 水中

18. 某温度压力下，有大小相同的水滴、水泡和气泡，其气相部分组成相同，见图。它们三者表面自由能大小为()。

- (A) $G_a = G_c < G_b$;
 (B) $G_a = G_b > G_c$;
 (C) $G_a < G_b < G_c$;
 (D) $G_a = G_b = G_c$ 。



19. 对处于平衡状态的液体，下列叙述不正确的是()。

- (A) 凸液面内部分子所受压力大于外部压力
 (B) 凹液面内部分子所受压力小于外部压力
 (C) 水平液面内部分子所受压力大于外部压力
 (D) 水平液面内部分子所受压力等于外部压力

20. 涉及溶液表面吸附的说法中正确的是 ()。

- (A) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加
 (B) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力
 (C) 定温下，表面张力不随浓度变化时，浓度增大，吸附量不变
 (D) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象

21. 下列叙述不正确的是()。

- (A) 农药中加入润湿剂可使 $\gamma(l-g)$ 和 $\gamma(l-s)$ 减小，药液在植物表面易于铺展
 (B) 防水布上涂表面活性剂使 $\gamma(s-g)$ 减小，水珠在其上不易铺展
 (C) 泡沫浮选法中捕集剂极性基吸附在矿石表面，非极性基向外易被吸附在泡沫上
 (D) 起泡剂的主要作用是增大液体表面张力

22. 多孔固体表面易吸附水蒸气，而不易吸附氧气、氮气，主要原因是()。

- (A) 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小 (B) 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大
 (C) 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高 (D) 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少

23. 对于基元反应()。

- (A) 反应级数与反应分子数总是相同的
 (B) 反应级数与反应分子数总是不相同
 (C) 反应级数与反应分子数不一定总是相同或不相同

24. 关于反应级数，说法正确的是()。

- (A) 只有基元反应的级数是正整数
 (B) 反应级数不会小于零
 (C) 催化剂不会改变反应级数
 (D) 反应级数都可以通过实验确定

25. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系? ()
 (A) 无关 (B) 成正比 (C) 成反比 (D) 平方成反比
26. 复杂反应表观速率常数 k 与各基元反应速率常数间的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$, 则表观活化能与各基元活化能 E_i 间的关系为 ()。
 (A) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - 2E_4)$ (B) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$
 (C) $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)^{1/2}$ (D) $E_a = E_2 \times \frac{1}{2}(E_1/2E_4)$
27. 关于阈能, 下列说法中正确的是()。
 (A) 阈能的概念只适用于基元反应 (B) 阈能值与温度有关
 (C) 阈能是宏观量, 实验值 (D) 阈能是活化分子相对平动能的平均值
28. 有关碰撞理论的叙述中, 不正确的是()。
 (A) 能说明质量作用定律只适用于基元反应 (B) 证明活化能与温度有关
 (C) 可从理论上计算速率常数与活化能 (D) 解决分子碰撞频率的计算问题
29. 下列哪个光化学反应中, 光的量子产率 ϕ 最大的是()。
 (A) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (B) $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ (C) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ (D) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}(\text{g})$
30. 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程()。
 (A) 引起化学反应 (B) 产生荧光 (C) 发生无辐射跃迁 (D) 过程不能确定
31. 有关催化剂的性质, 说法不正确的是()。
 (A) 催化剂参与反应过程, 改变反应途径
 (B) 催化反应频率因子比非催化反应大得多
 (C) 催化剂提高单位时间内原料转化率
 (D) 催化剂对少量杂质敏感
32. 破坏臭氧的反应机理为: $\text{NO} + \text{O} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$,
 $\text{NO}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, 其中 NO 是 ()。
 (A) 总反应的反应物 (B) 中间产物 (C) 催化剂 (D) 自由能
33. 为了测定一个吸附剂的比表面, 要求吸附剂和吸附质之间最好的情况是什么?
 ()
 (A) 只有物理吸附 (B) 只有化学吸附
 (C) 既有物理吸附, 又有化学吸附 (D) 没有吸附
34. 雾属于分散体系, 其分散介质是()。
 (A) 液体 (B) 气体 (C) 固体 (D) 气体或固体
35. 溶胶与大分子溶液的区别主要在于 ()。
 (A) 粒子大小不同 (B) 渗透压不同
 (C) 丁铎尔效应的强弱不同 (D) 相状态和热力学稳定性不同

36. 对溴化氢分子在远红外区测定吸收光谱, 得到一系列间距为 16.94 cm^{-1} 的谱线。这种吸收光谱产生于()。
- (A) HBr 的转动能级跃迁 (B) HBr 的振动能级跃迁
(C) HBr 的平动能级跃迁 (D) 以上三者都不是
37. 一个在一维势箱中运动的粒子, 其能量随着量子数 n 的增大 ()。
- (A) 越来越小 (B) 越来越大 (C) 不变
38. 每个 R 心六方 (hR) 格子所含的点阵点数为 ()。
- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
39. 某晶面与晶轴 x, y, z 轴相截, 截数分别为 3, 2, 1, 其晶面指标是()。
- (A) (321) (B) (123) (C) (236)
40. 金刚石与闪锌矿的共同点是 ()。
- (A) 都是简单立方晶胞 (B) 都是面心立方晶胞 (C) 结构基元相同

二、简答题 (每题 5 分, 共 35 分)

1. 一个合格 (品优) 波函数所应具备的条件是什么?
2. 一个电子主量子数 n 为 4, 这个电子的 l, m, m_s 等量子数可取什么值? 这个电子共有多少种可能的状态?
3. 计算面心立方堆积的堆积系数。
4. 什么是测不准关系? 它说明了什么?
5. 两个原子轨道满足什么原则可线性组合成分子轨道?
6. 你了解哪些物理化学和结构化学领域的最新进展? 请简单阐述。
7. 新型能源、环境材料的开发和利用是与当今社会民生相关的热点课题, 请举例说明物理化学及结构化学在该领域的研究方法和手段。